

# **PLANAR TYPE ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR MEASURING GAS COMPONENT IN GAS MIXTURE AND MANUFACTURE THEREOF**

Publication number: JP7209246

Publication date: 1995-08-11

Inventor: HANSUJIERUKU RENTSU; HARARUTO NOIMAN

Applicant: BOSCH GMBH ROBERT

Classification:

- International: G01N27/41; G01N27/407; G01N27/419; G01N27/41;  
G01N27/407; G01N27/417; (IPC1-7): G01N27/41;  
G01N27/419

- European: G01N27/407B

Application number: JP19940302337 19941206

Priority number(s): DE19934342005 19931209

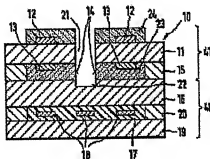
Also published as:

US5507937 (A1)  
DE4342005 (A1)

Report a data error here

## **Abstract of JP7209246**

**PURPOSE:** To provide a planar type electrochemical sensor which measures the gas components of a gas mixture. **CONSTITUTION:** A planar type electrochemical sensor concerned has a sensor body 10 of such a structure that ceramic sheets 11, 15, 16, 19 are laminated, and a measuring gas chamber 14 is provided in the sensor body 10 and coupled with the measuring gas through a diffusion hole 21. The depth of the diffusion hole 21 reaches inside the adjoining ceramic sheet 18 beyond the gas chamber 14, wherein the value of the depth can be decided by the laser pulse output or a limiting reflection layer. Accordingly the sensor is equipped with a high functional certainty.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平7-209246

(43) 公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/41

27/419

G 0 1 N 27/ 46

3 2 5 L

3 2 5 E

G 0 1 N 27/ 46

3 2 7 J

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-302337

(22) 出願日 平成6年(1994)12月6日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 4 2 0 0 5 . 2

(32) 優先日 1993年12月9日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023711

ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト  
ミット ベシユレンクテル ハフツング  
ROBERT BOSCH GESELL  
SCHAFT MIT BESCHRAN  
KTER HAFTUNG  
ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト  
(番地なし)

(72) 発明者 ハンスーイェルク レンツ

ドイツ連邦共和国 ラインフルデンーエ  
ヒターディンゲン ウールベルグシュトラ  
ーセ 5

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

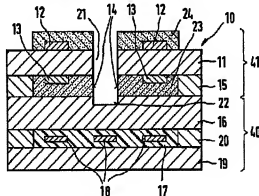
(54) 【発明の名称】 ガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサを提供する。

【構成】 該センサは、1つ以上のセラミックシート(11, 15, 16, 19)を一層に積層したセンサ本体(10)からなり、センサ本体(10)中に設けられた測定ガスチャンバ(14)を有し、該チャンバは拡散孔(21)を介して測定ガスと連結している。拡散孔(21)は深さが測定ガスチャンバ(14)を越えて隣接するセラミックシート(16)中にまで達している。拡散孔(21)の深さはレーザパルス出力によるかまたは拡散孔(21)の深さを限る反射層によって決定することができる。

【効果】 本発明によるセンサは高い機能確実性を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層系から構成されたセンサ本体およびセンサ本体中に設けられた測定ガスチャンバを有し、該ガスチャンバに拡散孔が通じている、ガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサにおいて、拡散孔(21)は深さがガスチャンバ(14)を超えて少なくとも隣接層(16, 36, 55)中へ達することを特徴とするガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサ。

【請求項2】 拡散孔(21)が隣接層(16, 36, 55)中に、機能しないスペース(22)を形成することを特徴とする請求項1記載のセンサ。

【請求項3】 機能しないスペース(22)が隣接層(16, 36, 55)中で200~2000μmの深さを有することを特徴とする請求項2記載のセンサ。

【請求項4】 セラミックシートを使用し一緒に積層され、引き続き焼結されるセンサ本体中より、その際拡散孔がセンサ本体中に設けられた測定ガスチャンバに通じている、プレーナ型電気化学式のセンサの製造方法において、セラミックシートを積層した後、拡散孔(21)をセンサ本体(10, 30, 50)中へ設けることを特徴とするプレーナ型電気化学式のセンサの製造方法。

【請求項5】 拡散孔(21)をレーザ穿孔を用いてセンサ本体(10, 30, 50)中へ設けることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 拡散孔(21)を測定ガスチャンバを超えて隣接するセラミックシート(16, 36, 55)中まで達するように設けることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項7】 拡散孔(21)の深さを、センサ本体(10, 30, 50)中に設けられた反射層(38)により決定することを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項8】 拡散孔(21)の深さを、所定のレーザパルス出力により決定することを特徴とする請求項5記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プレーナ型電気化学式のセンサ、詳言すれば層系から構成されたセンサ本体およびセンサ本体中に設けられた測定ガスチャンバを有し、該ガスチャンバに拡散孔が通じている、ガス混合物中のガス成分を測定するためのプレーナ型電気化学式センサおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ボーラログラフィの測定原理に従って動作することによるプレーナ型電気化学式センサはたとえばドイツ国特許第3811713号明細書から公知である、このようなセンサにおいては陽極ならびに陰極が測定すべきガス混合物に曝露されている。この場合、陰極は内側のポンプ電極としてセンサ本体中に設けられた

ガスチャンバ中で、拡散孔を介してガス混合物と連絡している。ドイツ国特許第3811713号明細書から公知の方法においてはセンサ素子はセラミックシートをスクリーン印刷技術でプリントし、セラミックシートを一層に積層し、引き続きセラミックシートを焼結することによって製造される。ガスチャンバに通じる拡散孔は、積層および焼結する前に、固体電解質シート中へ押抜きによって設けられる。穿孔した固体電解質シートは拡散孔の周辺に、劣悪な積層板結合を形成する。拡散孔は活性機能層の範囲内にあるので、劣悪な積層板結合は同時にセンサの機能確実性に影響を及ぼすことを意味する。

【0003】 さらに、実地において、機能層に内蔵機関の排ガスから油微粒子(oil dust)が沈積し、これによって機能確実性が同様に損なわれることが判明した。さらに、スクリーン印刷する場合スクリーン印刷ペーストが拡散孔中へ押込まれ、これが極端な場合には密な閉塞を形成し、これがまたしても機能しないセンサを意味する。

【0004】 拡散孔を全センサ本体に貫通させることは既に提案されている。しかし、この構成は機能層の堆積可能性を明らかに制限する。殊に、参照空気を用いる広帯域センサにおいては、これが問題を伴う。この構成の場合には参照空気通路を拡散孔の範囲に後送させねばならず、これにより電極はもはや向合っていないので、センサの内部抵抗が増加する。さらに、ヒータを全面に構成することができずかつ付加的に排ガスに対して密封されなければならぬ。これは、製造に費用がかかると共に、センサ本体内部での温度分布が悪いことを意味する。

## 【0005】

【発明の効果】 請求項1の特徴部に記載された構成要件を有する本発明によるボーラログラフィ式センサは、拡散孔がガスチャンバ下方に機能しないスペースを構成し、該スペース中に排ガス中に含まれている粒子、たとえば油微粒子(oil dust)が沈降するという利点を有する。さらに提案される本発明方法は、センサ本体の、殊に機能層の範囲における積層結合が改善されるという利点を有する。さらに、固体電解質シートの堆積性、ひいてはプレーナ型センサの製造が簡略化される。

【0006】 従属請求項に記載された手段を用いると、本発明方法の有利な拡張および改善が可能である。拡散孔をレーザ穿孔を用いて設けるのが殊に有利である。レーザ穿孔は、袋孔の深さを積層結合の厚さとは独立にレーザパルス出力により調節可能であるという利点を有する。他面において、袋孔の深さをレーザパルス出力とは独立に制限するために、拡散孔の端部で積層結合中に反射層を導入するのが有利であり、この場合反射層は同様に印刷技術でシートに設けることができる。

【0007】

【実施例】図1に示した実施例は、ボラログラフイーセンサとも呼ばれるポンプ電池41のセンサ本体10の概略構造を示す。第1の固体電解質シート11は、外側のポンプ電極12（陽極）および内側のポンプ電極13（陰極）を備えて完成されている。内側のポンプ電極13は、第2の固体電解質シート15中に設けられたガスチャンバ14内に存在する。固定電解質シート15の下方には第3の固体電解質シート16が存在し、該シートに電気絶縁層17中へ埋設された発熱体が接している。発熱体18の上方には固体電解質シート19が存在し、該シートはフレーム20を介して第3の電解質シート16と結合している。第3および第4の固体電解質シート16、19ならびに層17およびフレーム20中に封入された発熱体18はヒータユニット40を形成する。

【0008】第1の固体電解質シート11中には拡散孔21が存在し、そのまわりにたとえば電極12および13が環状に配置されている。拡散孔21はガスチャンバ14に通じ、ガスチャンバを越えて袋孔として第3の固体電解質16中へ延びている。これによって、拡散孔21はガスチャンバ14の下方に機能しないスペース22を構成し、この中にガス混合物中に同伴された粒子、たとえば油微粒子が沈降する。拡散孔21はたとえば20〜200 $\mu$ mの深さで固体電解質シート16中に設けられている。拡散孔21およびガスチャンバ14は内側ポンプ電極13の方向へ拡散路を形成し、その際ガスチャンバ14は有利には、拡散隔壁23を形成する多孔性材料で充填されている。外側のポンプ電極12は、有利には多孔性保護層24で覆われている。

【0009】図2に示したもう1つのセンサ本体30は、図1に示した実施形とは異なり、広帯域センサ30に構成されるボラログラフイーセンサであり、該センサは大体において図1による既述したボラログラフイーセンサとは、ポンプセル41に対して付加的に、ネルンストの原理に従って動作する濃度電池43を有する。

【0010】ポンプ電池41は大体において図1におけるように構成されている。濃度電池43は、この実施例では測定ガス側の固体電解質シート36および参照ガス側の固体電解質シート37からなる。測定ガス側の固体電解質シート36は測定電極32を有して構成され、参照ガス側の固体電解質シート37は参照電極33を有して構成されている。測定電極32は内側のポンプ電極12と一緒にガスチャンバ14内に配置されている。しかし、内側のポンプ電極13と測定電極32と一緒に接続し、その際ガス空間内で1つの電極として位置決めすることも考えられる。参照電極33は、別の固体電解質シート35中に設けられかつ図示されていない通路を介して大気と結合している参照ガスチャンバ34内に配置されている。

【0011】測定ガス側の固体電解質シート36と参照

ガス側の固体電解質シート37との間には、少なくとも拡散孔22の範囲内に反射層38が配置されている。反射層38は、電極のように、スクリーン印刷技術で固体電解質シートの1つにプリントされる。拡散孔31は、図2によれば反射層38にまで延びているので、機能しないスペース22の深さは測定ガスの固体電解質シート36の厚さによって決定される。

【0012】もう1つの固体電解質シート35には第1実施例による発熱体18および第3のヒータユニット40が接続している。

【0013】図1によるポンプ電池10の製造のためには未焼結状態で存在する、たとえばイットリウム安定化ZrO<sub>2</sub>からなる固体電解質シート11を、外側および内側のポンプ電極12、13と共に、所属する導体層の傍に、通常の白金・サーメット同軸ペーストを使用してプリントする。同様にイットリウム安定化ZrO<sub>2</sub>からなる第2の固体電解質シート16は、たとえば円形の抜抜きとして構成されている測定ガスチャンバ14を含有する。測定ガスチャンバ中にはたとえば同様に、たとえば20〜30%の多孔性度を有する、イットリウム安定化ZrO<sub>2</sub>を主体とする多孔性焼結材料を入れる。多孔性材料の代りに、測定ガスチャンバ22中へ相応する多孔性成形体を入れることも同様に考えうる。

【0014】ヒータユニットの製造のためには、イットリウム安定化酸化ジルコニウムからなる第3の固体電解質シート16を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする電気絶縁層17と共にプリントする。その後、発熱体18はPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>サーメットペーストを使用して、電気絶縁層17の第2の部分ならびにフレーム20を設ける。

【0015】引き続き、4つの固体電解質シート11、15、16、19を加圧下に一緒に積層してセンサ本体10を形成する。一緒に積層した後、センサ本体10中へたとえばレーザ加工装置を用いて環状に配置されたポンプ電極12、13内に拡散孔21を袋孔として設け、該袋孔は測定ガスチャンバ14を越えて第3の固体電解質シート16中まで達している。拡散孔21を設けた後、センサ本体を約1400℃の温度で焼結する。引き続き、少なくとも外側のポンプ電極12上に保護層24を化銲掛層（Engobeschicht）として設ける。

【0016】図2による広帯域センサ42のセンサ本体の製造は、図1によるポンプ電池41に同様に先行なわれ、その際付加的固体電解質シート35、36、37は同様に、一緒に積層される。図2による広帯域センサ42においては、図1によるポンプ電池とは異なり、少なくともあとで設けられる拡散孔21の範囲内に、付加的スクリーン印刷工程で、たとえばPtからなる反射層38がプリントされる。

【0017】拡散孔21は、図1によるポンプ電池41の製造の場合のように、同様に個々の固体電解質シート

を一緒に積層した後に設けられる。図2による本実施例においては、拡散孔21は同様にレーザ光線を用いて設けられ、その底拡散孔の深さは反射層38によって限られている。反射したレーザ光線を認知する特殊な装置を用いて、レーザの遮断が行なわれる。この構成はレーザパルス出力を所定の加工深さに応じて正確にプリセットする必要がないという利点を有する。しかし、図2による広帯域センサ42において拡散孔21の深さをレーザパルス出力によって定めることを全く可能であり、この場合反射層38の製造は断念することができ、双方の固体電解質シート36、37の代りに唯一つの固体電解質シートが使用される。

【0018】ポンプ電池41および濃淡電池43の機能に寄与しない固体電解質シートの代りに、他の材料を使用することもできる。これらのシートは、酸素イオン伝導機能を有しない。望ましい材料はたとえばA1:O<sub>3</sub>である。

【0019】ポンプ電池41のセンサ本体50のもう1つの実施例は図3から明らかであり、この図では参照ガスチャンバシート56中に参照ガスチャンバ54が設けられていて、該ガスチャンバは大気に連通している。参照ガスチャンバ54中には陽極として働くポンプ電極12が固体電解質シート55に配置されていて、その際固体電解質シート55は第1実施例の第1固体電解質シート11の機能を有する。参照ガスチャンバシート36にヒータユニット40が接続されていて、その際ポンプ電池41およびヒータユニット40と一緒に積層される。次いで、固体電解質シート55上に、陰極として動作するポンプ電極13がプリントされる。ポンプ電極13上へ測定ガスチャンバ14を形成する拡散隔壁23がプリントされ、その上にガス密の被覆層57がプリントされる。記載のプリント層が乾燥した後、レーザ穿孔を用いて拡散孔21を設け、その際拡散孔21はプリント層を通してプリント層に接する固体電解質シート55中にまで達している。固体電解質シート55中で、拡散孔21

が機能しないスペース22を構成する。拡散孔21を設けた後、センサ本体50を他の実施例におけると同様に焼結する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例によるセンサ本体の概略断面図

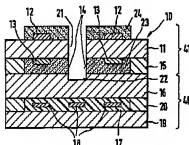
【図2】本発明の第2実施例によるセンサ本体の概略断面図

【図3】本発明の第3実施例によるセンサ本体の概略断面図

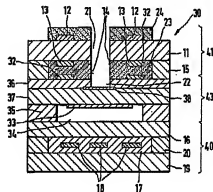
#### 【符号の説明】

- 10, 30, 50 センサ本体
- 11, 15, 16, 19 固体電解質シート
- 12 外側ポンプ電極（陽極）
- 13 内側ポンプ電極（陰極）
- 14 ガスチャンバ
- 17 電気絶縁層
- 18 発熱体
- 20 フレーム
- 21 拡散孔
- 22 機能しないスペース
- 23 拡散隔壁
- 24 保護層
- 32 測定電極
- 33 参照電極
- 35, 36, 37, 55 固体電解質シート
- 38 反射層
- 40 ヒータユニット
- 41 ポンプ電池
- 42 広帯域センサ
- 43 濃淡電池
- 54 参照ガスチャンバ
- 56 参照ガスチャンバシート
- 57 被覆層

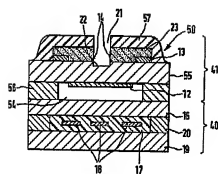
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 2 7 A

(72)発明者 ハラルト ノイマン

ドイツ連邦共和国 ファイヒンゲン レー

メンシュトラーセ 29-1